

УДК 541.49+541.124/128

О НЕКОТОРЫХ ТИПАХ РЕАКЦИЙ КООРДИНИРОВАННЫХ
ЛИГАНДОВ И ФАКТОРАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА ИЗМЕНЕНИЕ
ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ *

Ю. Н. Кукушкин

Рассмотрено влияние на реакционную способность координированных лигандов (главным образом азотсодержащих) следующих факторов: 1) природы иона металла; 2) смещения электронов лиганда к центральному атому; 3) изменения устойчивости комплексов — продуктов реакции по сравнению с исходными комплексами; 4) влияния заряда комплексного иона; 5) влияния π -дативной связи одного лиганда с центральным атомом на реакционную способность другого лиганда в том же самом комплексе; 6) стабилизации одной из таутомерных форм лиганда в результате комплексообразования с ионами металлов; 7) стабилизации комплексообразованием депротонированной формы лиганда.

Рассмотрены примеры маскировки отдельных функциональных групп комплексообразованием и проявления лигандом новых химических свойств в результате координации. Показано, что в ряде случаев ион металла можно рассматривать как матрицу, на которой происходит синтез органической молекулы. Обсуждаются реакции «внедрения» в связь металл—лиганд.

Библиография — 93 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	362
II. Изменение кислотно-основных свойств лигандов под влиянием иона металла	362
III. Изменение реакционной способности в результате смещения электронов лиганда к центральному атому	363
IV. Влияние заряда комплексного иона на реакционную способность координированного лиганда	368
V. Влияние π -дативной связи одного лиганда с центральным атомом на реакционную способность другого лиганда в том же самом комплексе	369
VI. Стабилизация одной из таутомерных форм лиганда в результате комплексообразования с ионами металлов	369
VII. Стабилизирование комплексообразованием депротонированной формы лиганда	371
VIII. Устранение характерных свойств лигандов в результате координации и использование этого явления для маскировки отдельных функциональных групп	372
IX. Проявление лигандом новых химических свойств в результате координации	373
X. Изменение реакционной способности координированных оснований Шиффа	373
XI. Ион металла как матрица, на которой происходит синтез органической молекулы	375
XII. Реакции «внедрения» в связь металл—лиганд	378

* Статья написана на основе доклада, сделанного на симпозиуме «Свойства органических лигандов в комплексах с металлами», Зеленогорск (Ленинград), декабрь 1968 г.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы химики различных стран уделяют все больше внимания изучению химического поведения молекул или ионов во внутренней сфере комплексных соединений различных металлов; опубликованы обзоры¹⁻⁵ и сборник статей⁶. Основной целью изучения реакционной способности координированных лигандов является разработка теории гомогенного катализа при участии комплексных соединений металлов. В нашей стране недавно вышел сборник⁷, материалы которого также имеют прямое отношение к данному вопросу.

Цель настоящей статьи заключалась не в изложении всего фактического материала, имеющегося в литературе. На конкретных примерах автор стремился выявить факторы, оказывающие влияние на реакционную способность лигандов, главным образом азотсодержащих.

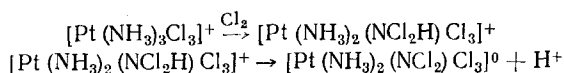
II. ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ЛИГАНДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОНА МЕТАЛЛА

Одним из первых химиков, которые подняли вопрос об изменении свойств лигандов при их вхождении в комплекс с ионами металлов, был А. А. Гринберг. Еще в 1927 г. он сделал доклад «Об изменении реактивности комплексно-связанных молекул».

Теперь никого не удивляет, что аммиак, войдя в комплекс, «потерял» основные свойства и стал проявлять кислотные. Теория кислотно-основных свойств комплексных соединений в значительной степени разработана Гринбергом⁸. Она хорошо известна, и нет необходимости останавливаться на ней.

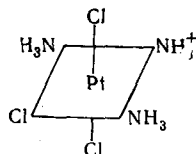
Влияние различной подвижности протонов при атоме азота на некоторые реакции координированного аммиака может быть показано на примерах его взаимодействия с хлором.

Установлено, что молекула аммиака во внутренней сфере комплексных соединений Pt^{IV} способна превращаться в дихлорамиин⁹:



Атом водорода в дихлорамиине настолько лабилен, что в твердую фазу обычно выделяются комплексные соединения с дихлорамиидной группой NCl_2^- .

Из трех молекул аммиака в ионе



наибольшей под-

вижностью обладает молекула на координате $Cl-Pt-NH_3$. Именно она и подвергается превращению в дихлорамиин. На большом числе примеров показано^{10, 11}, что при наличии нескольких координированных молекул в хлорамины (или бромирамины) прежде всего превращаются молекулы, обладающие наибольшей подвижностью протонов.

Выявление взаимосвязи кислотных свойств комплексных соединений со способностью аминов превращаться в хлорамины позволило предсказать^{12, 13} возможность получения хлораминовых соединений для комплексных аминов палладия (IV), золота (III) и некоторых других. Хлораминное соединение палладия получили Бабаева и Хананова¹⁴, а соединение золота — Кукушкин и Зорина¹⁵.

В совместной работе с Гринбергом¹⁶ было показано, что в комплексных соединениях Pt^{IV} атомы водорода молекул аммиака могут быть замещены на серебро, а в работах с Рабиновичем и Голосеевой^{17, 18} установлено, что подобное замещение может быть произведено и на таллий. В этих же работах^{17, 18} было показано, что с усилением кислотных свойств аммиаков уменьшается прочность как серебряных, так и таллиевых производных. Для таллиевых производных наблюдается нивелирование констант нестойкости, но общая тенденция к изменению устойчивости остается.

ТАБЛИЦА 1

Константы кислотной диссоциации аминатов Pt^{IV} и константы нестойкости их серебряных и таллиевых солей

Комплекс типа	$K_{NH^+}^*$	K_{Ag^+}	K_{Tl^+}
$[Pt(NH_3)_3(NH_2M)Cl_2]^{2+}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$[Pt(NH_3)_4(NH_2M)Cl]^{3+}$	$7,9 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$(2,0 \cdot 10^{-6})$
$[Pt(NH_3)_4(NH_2M)Br]^{3+}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	—
$[Pt(NH_3)_5(NH_2M)]^{3+}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
$[PtPy(NH_3)_3(NH_2M)Cl]^{3+}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
$[PtPy_2(NH_3)_2(NH_2M)Cl]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
$[PtPy_4(NH_2M)Cl]^{3+}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

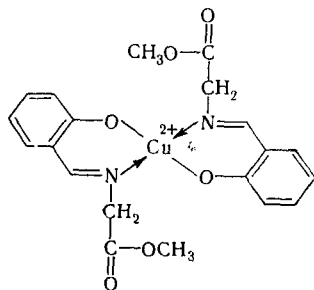
* Значения констант кислотной диссоциации взяты из работ^{19, 20}. Константа для гексаминна приводится в соответствии с уточненными данными работы²¹.

Из табл. 1 видно, что серебряные производные гораздо прочнее, чем таллиевые. Это находится в согласии с прочностью аммиачных комплексных соединений серебра и таллия. Константа нестойкости $AgNH_3^+ = 6,3 \cdot 10^{-4}$, а константа $TlNH_3^+ = 8,3$.

Вероятно, факторы, определяющие кислотные свойства аминатов, сохраняют свое значение и в случае диссоциации соответствующих серебряных солей. Одним из основных факторов, влияющих на кислотные свойства внутрисферных лигандов, являются заряд центрального иона и заряд комплексного иона. Из дальнейшего будет видно, что оба эти фактора имеют весьма существенное значение для реакционной способности координированных лигандов.

III. ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В РЕЗУЛЬТАТЕ СМЕЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ЛИГАНДА К ЦЕНТРАЛЬНОМУ АТОМУ

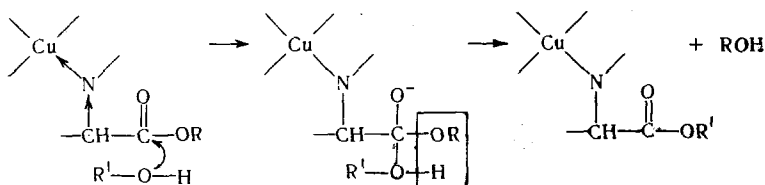
Пфейффер с сотр.²² осуществили переэтерификацию эфирной части шиффова основания аминокислоты, координированного с ионом двухвалентной меди. Изученные реакции переэтерификации внутри комплекса происходили с гораздо большей скоростью, чем в случае свободных



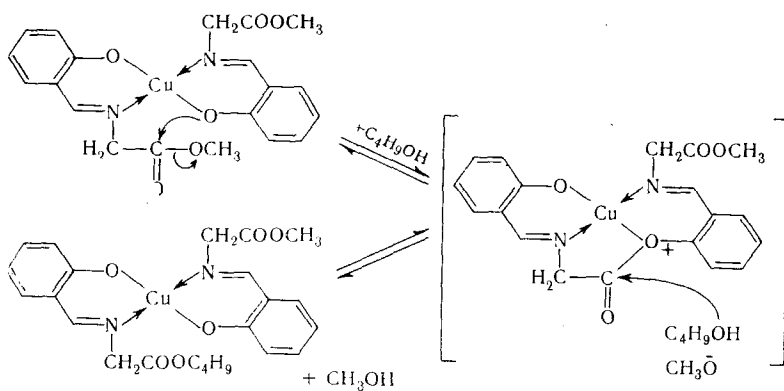
эфиров. Например, в комплексе, растворенном в бутиловом спирте, в течение 10 минут происходит замена метоксигруппы на буюксигруппу.

Значительно позже Вертер и Фрост²³ продолжили исследование Пфейффера с этим и подобными соединениями. Наряду с большим числом реакций переэтерификации внутри комплексов Вертеру и Фросту удалось осуществить амидирование координированных оснований Шиффа, в частности им удалось заменить метоксигруппу CH_3O на бутиламинную группу $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$.

Существуют два взгляда на механизм этих реакций. Мартел и Кельвин²⁴ объясняют такое большое ускорение переэтерификации смещением электронов от карбонильного углерода по направлению к атому меди под влиянием донорно-акцепторной связи лиганда с центральным атомом. Такое смещение должно облегчать взаимодействие электронодонорного атома кислорода молекулы растворителя с углеродом карбонильной группы. Схематично механизм этой реакции может быть изображен следующим образом:



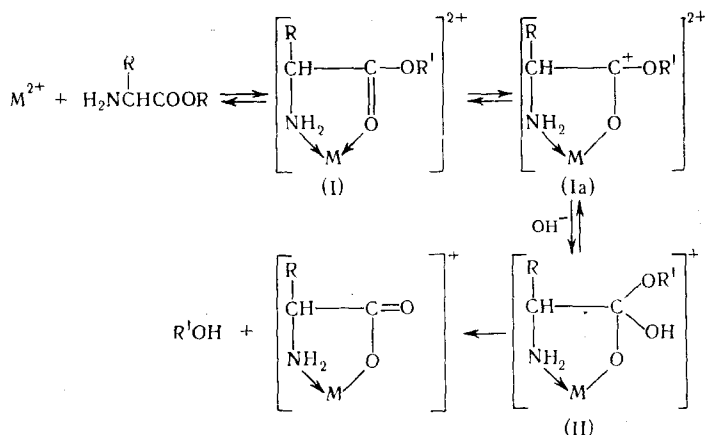
Механизм реакции, предложенный Вертером и Фростом²³, предполагает взаимное влияние лигандов в комплексе



При этом карбонил сложноэфирной группы атакуется атомом кислорода альдегидной части другого лиганда с образованием промежуточной структуры типа лактона. Эта реакция должна быть обратимой, однако при большой действующей массе спирта-растворителя она преимущественно идет в одном направлении.

Кроль²⁵ изучал каталитическое действие двухвалентных ионов тяжелых металлов на гидролиз эфиров аминокислот. В отсутствие ионов металлов скорость изученных реакций крайне мала. Ионы металлов значительно ускоряют эти реакции. По мнению Кролля, каталитическое

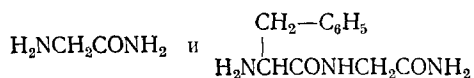
ускорение гидролиза эфиров аминокислот схематично объясняется следующим образом:



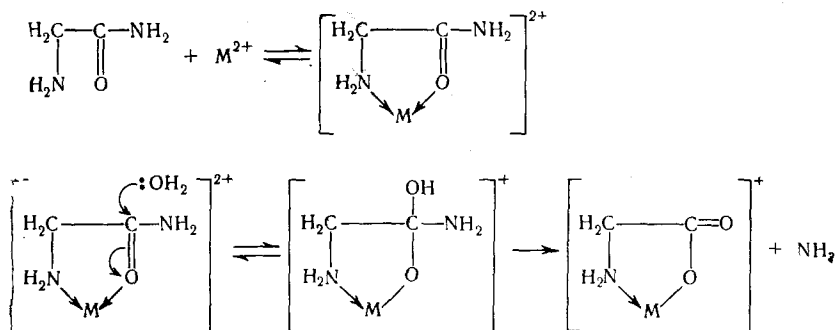
Предложенный механизм основан на том принципе, что лиганд в координированном состоянии (I) и (Ia) проявляет большее сродство к гидроксильному иону, чем свободный эфир. Иными словами, в результате координации увеличивается электрофильность реакционного центра. Промежуточный неустойчивый комплекс (II) распадается на спирт и комплекс аминокислоты, при диссоциации которого замыкается цикл каталитических реакций. Для ряда двухвалентных катионов Кролль установил соответствие между тенденцией к комплексообразованию и каталитическим эффектом этих ионов.

Каталитическое влияние Cu^{II} на гидролиз и изотопный обмен кислоты в эфирах аминокислот исследовали также Бендер и Тарнквист²⁶.

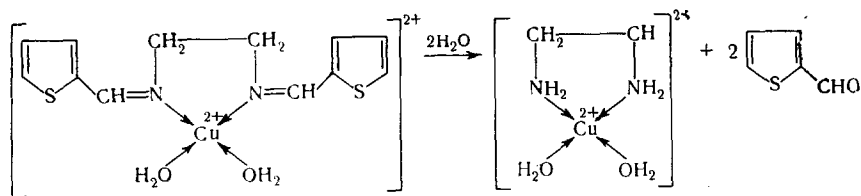
Меривезер и Вестхеймер²⁷ изучали каталитическое влияние ионов двухвалентной меди, никеля и кобальта на реакции гидролиза амидов



Взгляды авторов работ^{26, 27} на механизм катализа этих реакций в сущности совпадают с механизмом, выдвинутым Кроллем²⁵. Катализ гидролиза амида аминокислоты можно представить следующим образом:



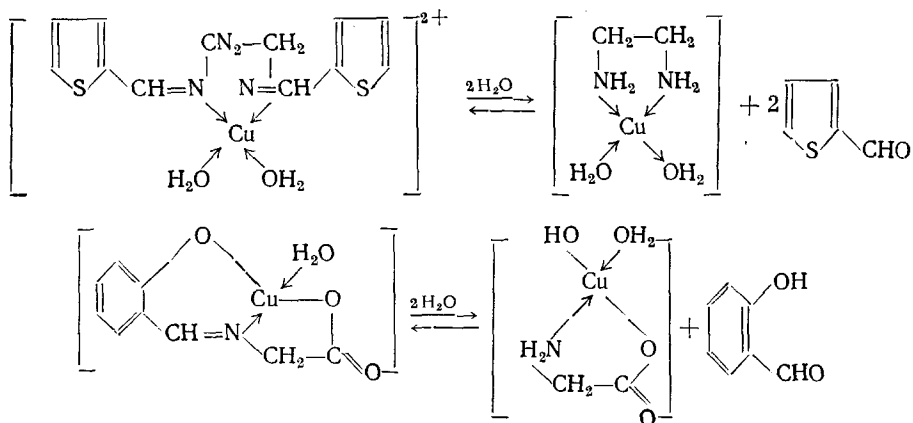
Байлар и Эйхгорн²⁸ установили каталитическое действие ионов меди на гидролиз основания Шиффа из 2-тиофенальдегида и этилендиамина:



В подобных же условиях, но в отсутствие Cu^{II} , гидролиз этого основания Шиффа происходит очень медленно.

Причиной каталитического влияния меди Байлар (так же как и Кроль), считает увеличение электрофильного характера ненасыщенного углеродного атома в результате образования донорно-акцепторной связи. Это облегчает атаку реакционного центра молекулой воды.

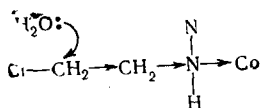
Эйхгорн²⁹ изучал влияние комплексообразования на устойчивость по отношению к гидролизу *бис*-тиофенальэтилендиамина и салицилальглицина. Он установил, что медь облегчает гидролиз первого и затрудняет гидролиз второго. В результате гидролиза медного комплекса с *бис*-тиофенальэтилендиамином получается этилендиаминовый комплекс. И начальный, и конечный комплексы содержат по одному циклу, причем фактором, определяющим относительную устойчивость этих комплексов, является электронное распределение.



В результате гидролиза комплекса с основанием Шиффа из салицилового альдегида и глицина комплекс из бициклического должен превратиться в моноциклический. Вероятно, различие стабильности бициклического и моноциклического комплексов сильнее влияет на реакционную способность исходного соединения, чем изменение поляризации атома азота. Таким образом, этот пример указывает на необходимость учета еще одного фактора — *устойчивости исходных комплексных соединений и продуктов реакции*.

В работе³⁰ изучали влияние координации на гидролиз галогеналкиламинов. Установлено, что по сравнению со свободным β -хлорэтиламином этот лиганд в комплексном ионе $[\text{Coen}_2(\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ гидролизует в 50 раз быстрее. Смещение электронной пары атома азота

к кобальту в результате образования донорно-акцепторной связи действует подобно индуктивному эффекту.



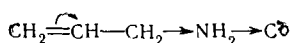
В работе³¹ изучено влияние координации ненасыщенных алифатических аминов на реакцию присоединения к ним галогенводородов. Показано, что аллиламин в комплексе *цис*-{CoeP₂ (NH₂CH₂CH=CH₂)Cl}Cl₂ дает смесь γ- и β-изомеров. Относительные количества изомеров, получающиеся в случае свободного и координированного аллиламина, приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Влияние координации на порядок присоединения галогеноводородов к аллиламину

Соединение	Галогеноводород	Относительное содержание	
		β-изомера, %	γ-изомера, %
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	HCl	55	45
$[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{Cl}$	HCl	17	83
<i>цис</i> - $[\text{Coen}_2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$	HCl	42	58
<i>цис</i> - $[\text{Coen}_2(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2$	HBr	38	62

Таким образом, смещение электронов к кобальту направляет реакцию присоединения по пути, не соответствующему правилу Марковникова.

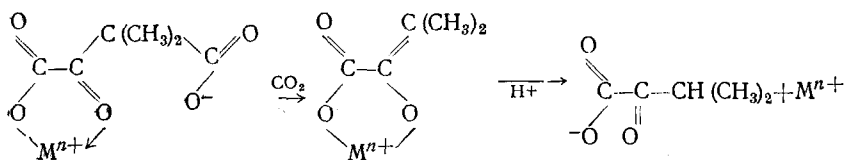


Однако эффект координации с атомом кобальта гораздо слабее эффекта, который вызывается присоединением протона к аминогруппе.

Опубликовано большое число работ, посвященных каталитическому разложению кетокислот под действием как энзимов, так и ионов различных металлов. Катализ декарбоксилирования ионами металлов обнаружен в случае ди- и трикарбоновых кетокислот. Декарбоксилирование монокарбоновых кетокислот или нитроуксусной кислоты не ускоряется ионами металлов, а иногда даже замедляется^{32, 33}.

В работах^{34, 35} изучали разложение α, α -диметилщавелевоуксусной кислоты, а в работах^{32, 36–42} — разложение щавелевоуксусной кислоты; каталитическое декарбоксилирование ацетондикарбоновой кислоты исследовано в работе⁴³, а щавелевоянтарной кислоты — в работе³⁷.

Механизм декарбоксилирования этих кислот, вероятно, один и тот же. Многие авторы придерживаются того мнения, что в процессе декарбоксилирования промежуточно образуется хелатный комплекс. Впервые это было показано в работах^{37, 34, 35}. Механизм декарбоксилирования был предложен Штейнбергом и Вестхеймером³⁵. Они считают, что образование координационных связей дикарбоновой кислоты с ионом металла вызывает оттягивание электронов от некоординированной карбоксильной группы. Это и является причиной облегчения декарбоксилирования:

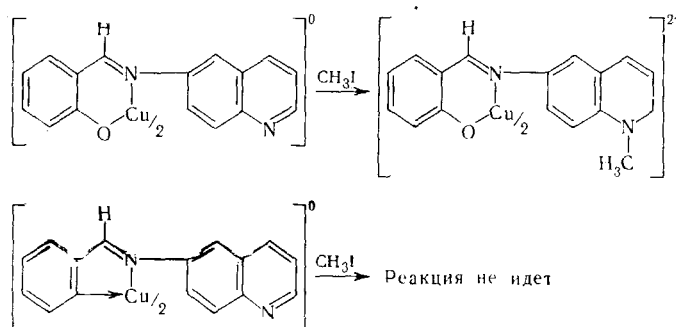


В случае кетокислот, которые способны образовывать енольную форму, предполагается первоначальное образование енольного хелата.

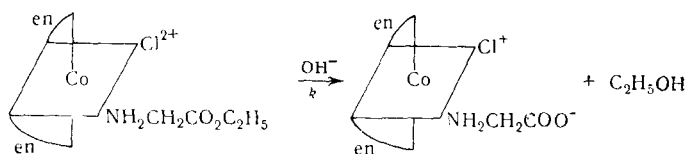
Педерсен^{33, 38} также считает, что причиной спонтанного разложения нитроуксусной кислоты является смещение электронов от карбоксильной группы к нитрогруппе. Рассмотренный выше механизм катализа объясняет замедление декарбоксилирования монокарбоновых кислот (или отсутствие катализа) под действием ионов металлов. В этом случае присоединение металла, наоборот, способствует смещению электронов по направлению к карбоксильной группе.

IV. ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА КОМПЛЕКСНОГО ИОНА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КООРДИНИРОВАННОГО ЛИГАНДА

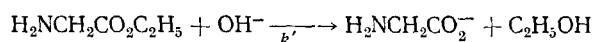
Ярким примером влияния заряда комплексного иона на реакционную способность лиганда могут служить реакции алкилирования атома азота в хинолиновой группировке. Так, было показано⁴⁴, что алкилирование этой группы иодистым метилом в нейтральном комплексе происходит сравнительно быстро, а в комплексе катионного типа практически не происходит.



Хей с сотр. показал^{45, 46}, что в комплексном ионе Co^{III} катионного типа этиловый эфир глицина гидролизруется с константой скорости $k = 3,5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$:



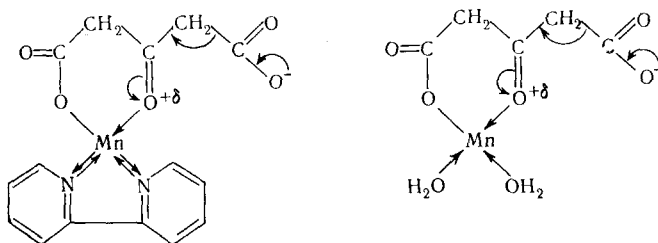
В тех же самых условиях константа скорости гидролиза свободного эфира составляет $k' = 38 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$:



Таким образом, введение эфира в комплексный ион Co^{III} , несущий заряд +2, ускоряет реакцию примерно в 100 раз. Этот эффект может быть объяснен электростатическим взаимодействием: положительный заряд комплекса облегчает атаку гидроксильного иона.

V. ВЛИЯНИЕ π -ДАТИВНОЙ СВЯЗИ ОДНОГО ЛИГАНДА С ЦЕНТРАЛЬНЫМ АТОМОМ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДРУГОГО ЛИГАНДА В ТОМ ЖЕ САМОМ КОМПЛЕКСЕ

В работах ^{43, 47} было установлено, что *o*-фенантролиновые комплексы Mn^{II} характеризуются гораздо более высокой каталитической активностью при декарбоксилировании дикарбоновых кислот, чем гидратированный ион марганца. Аналогичное явление обнаружили Хей и Леонг ⁴⁸. Они показали, что декарбоксилирование ацетондикарбоновой кислоты в 2,2'-дипиридилном комплексе M^{II} примерно в 10 раз быстрее, чем в соответствующем аквакомплексе.

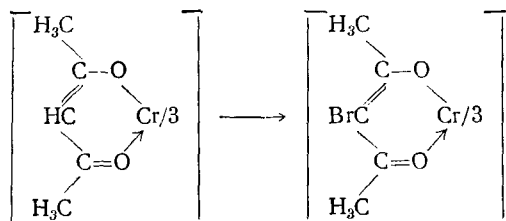


Авторы этих работ считают, что увеличение скорости реакции связано с образованием π -дативной связи марганца с *o*-фенантролином или 2,2'-дипиридилем. Образование π -дативной связи должно увеличивать положительный эффективный заряд центрального иона и, следовательно, способствовать декарбоксилированию.

VI. СТАБИЛИЗАЦИЯ ОДНОЙ ИЗ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ ЛИГАНДА В РЕЗУЛЬТАТЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

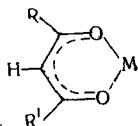
Гринберг, Ицкович и Троицкая ⁴⁹ изучали омыление диметилфосфористой кислоты, свободной и входящей в комплекс двухвалентной платины. Они пришли к выводу, что в диметилфосфористой кислоте, координированной с Pt^{II} , атом фосфора находится в трехвалентном состоянии, а в свободной кислоте — в пятивалентном. Следствием этого является гораздо большая кислотность координированной кислоты по сравнению со свободной.

β -Дикетоны служат классическим примером кето-енольной таутомерии. Их енольная форма обладает большой склонностью к комплексообразованию. По-видимому, первой работой по изучению реакционной способности координированных β -дикетонов (точнее, их енольных форм) является работа Рейлена ⁵⁰. В этой работе установлено, что при действии брома на ацетилацетонат хрома (в спиртовом растворе) происходит замещение водорода у центрального углеродного атома на бром:

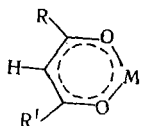


В свое время Рейлен рассматривал эту реакцию как подтверждение гипотезы Мейера о реакционной способности кето-енольных форм при таутомерном равновесии.

В последние годы комплексы металлов с β -дикетонами привлекают внимание химиков с теоретической точки зрения. Структурные данные показывают, что расстояния C—C, C—O и M—O в β -дикарбонильных хелатах эквивалентны⁵¹. На этом основании β -дикарбонильные хелаты рассматривают как резонансно-стабилизированную форму:

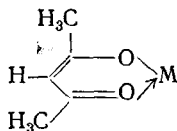


Некоторые авторы идут дальше и рассматривают β -дикарбонильные комплексные соединения металлов как псевдоароматические соединения⁵²:



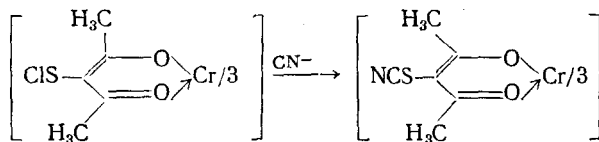
С этой точки зрения во многих работах изучаются реакции замещения водорода в псевдоароматическом кольце: галогенирование, ацетилирование, нитрование и роданирование ароматического кольца⁵²⁻⁵⁸.

Клайбер⁵⁹ изучил действие двуххлористой серы на соединения общей формулы



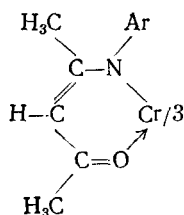
Эта реакция была изучена на примере ацетилацетонатов Al^{III} , Cr^{III} , Co^{III} и Be^{II} . В результате этого исследования было показано, что водород при центральном углеродном атоме способен замещаться на группу —SCl. Интересно, что обычными продуктами реакции двуххлористой серы с енолами, подобными ацетилацетону, являются сульфиды. Существует мнение, что сульфиды образуются через промежуточное соединение $R-SCl$. По мнению Клайбера, сохранение в данном случае —SCl-группы обусловлено стерической защитой этой группы примыкающими к ней метильными группами.

При действии цианидных ионов на полученный таким образом комплекс хрома происходит превращение группы —SCl в роданидную группу по схеме



То же самое соединение хрома было получено и при прямом взаимодействии ацетилацетоната хрома с роданом.

Коллман и Киттельман⁶⁰ получили большое число комплексов Cr^{III} с β -кетимидами общей формулы



Центральный атом углерода в β -кетимидах, входящих в комплексы хрома, так же как и в комплексах β -дикетонных, подвергается бромированию N-бромсукцинимидом. Однако реакции нитрования и формилирования внутрисферных β -кетиминов не происходят вследствие меньшей стабильности кетиминных комплексов по сравнению с дикетонными соединениями.

VII. СТАБИЛИЗИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ ДЕПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ ЛИГАНДА

Известно, что азосочетание производных фенола и ионов диазония легче происходит в щелочной среде вследствие большой реакционной способности соответствующих фенолятов. В кислой среде реакция азосочетания часто совершенно не происходит. Кузнецов⁶¹ приводит ряд примеров влияния комплексообразования на способность некоторых производных фенола к реакции азосочетания. Так, пирокатехин в кислых растворах почти не способен сочетаться с диазобензолсульфокислотой. В присутствии солей галлия, алюминия и особенно циркония и германия реакция азосочетания происходит даже в присутствии минеральных кислот. Кроме того, получение азосоединений, например, из пирокатехина в щелочной среде затрудняется его окислением под влиянием иона диазония, что значительно снижает выход продукта. В присутствии ионов вышеуказанных металлов окисление пирокатехина солями диазония не происходит. Влияние металлов на эту реакцию связано с образованием внутрикомплексных солей, в которых протон фенольной группы замещен ионом металла.

Аналогично пирокатехину 8-оксихинолин практически не сочетается с диазобензолсульфокислотой в минерально-кислой среде, но это сочетание происходит, если 8-оксихинолин связан в медный комплекс.

Однако комплексообразование не с любым металлом облегчает реакцию азосочетания. Взаимодействие того же 8-оксихинолина с диазобензолдисульфокислотой замедляется солями алюминия. В присутствии солей алюминия эта реакция протекает очень медленно, даже при наличии ацетата натрия. Кузнецов связывает это с различием природы связей $\text{O}-\text{Cu}$ и $\text{O}-\text{Al}$. Однако, может быть, причина столь резкого различия кроется в более высоком заряде алюминиевого комплекса по сравнению с медным. Более высокий положительный заряд комплекса должен затруднять атаку координированной молекулы 8-оксихинолина диазониевым катионом.

Примером влияния иона металла на реакционную способность путем стабилизации депротонированной формы лиганда может служить реакция хлористого 4-диметиламинофенилдиазония с хромотроповой кислотой. Краситель получается с 58%-ным выходом, причем замещается положение 4 хромотроповой кислоты (1,8-диоксиафталин-3,6-дисульфо-

кислоты). При использовании кальциевого комплекса этой кислоты выход может быть увеличен до 90%⁶².

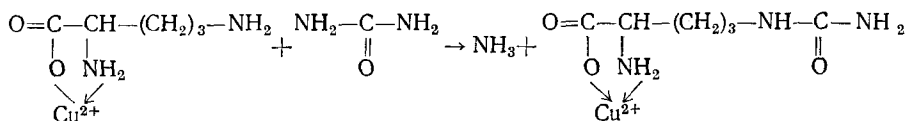
Галогенирование (хлорирование и бромирование) 8-оксихинолина в комплексах с Cr^{III} , Co^{III} , Fe^{III} и Cu^{II} дает те же продукты, что и галогенирование свободного 8-оксихинолина (например, 5,7-дихлор-8-оксихинолин). Джонс⁶³ указывает, что хлорированием свободного 8-оксихинолина не удастся получить дихлор-производное с выходом выше, чем 30%. В то же время при хлорировании внутрисферного 8-оксихинолина дихлор-производное получается с выходом 80—90%. Джонс также объясняет это наличием в комплексе фенолятной формы. Кроме того, металл защищает функциональные группы от окисления.

Фернандо с сотр.⁶⁴ подчеркивает, что о влиянии комплексообразования на реакционную способность ароматических лигандов следует судить не только по продуктам реакции, но и на основании количественного сравнения скоростей реакций^{65, 66}. Количественные исследования показали⁶⁴, что скорость иодирования 8-оксихинолин-5-сульфокислоты при образовании комплексов уменьшалась. Было установлено не только влияние комплексообразователя, но стало возможным даже расположить ионы металлов по их влиянию на реакцию в определенный ряд: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

VIII. УСТРАНЕНИЕ ХАРАКТЕРНЫХ СВОЙСТВ ЛИГАНДОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ КООРДИНАЦИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТОГО ЯВЛЕНИЯ ДЛЯ МАСКИРОВКИ ОТДЕЛЬНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Известно, что амины могут терять при координации свойства, обусловленные наличием свободной электронной пары. Нитрогруппа в комплексных соединениях Pt^{IV} перестает окисляться перманганатом. Ослабляется или совсем исчезает токсичность цианидного иона. Тот факт, что комплексообразование может полностью устранять способность к реакции некоторых функциональных групп, не изменяя существенно реакционную способность некоординированных функциональных групп, особенно если те удалены от места координации, позволяет использовать это явление в синтезах.

Например, существует мнение, что цитруллин $\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ входит в некоторые протеины, в составе которых он принимает участие в образовании мочевины. Куртц^{67, 68} осуществил эту реакцию в обратном направлении с помощью комплексообразования. Он приготовил медный комплекс орнитина (в результате этого была замаскирована α -аминогруппа) и провел реакцию конденсации этого комплекса с мочевиной:

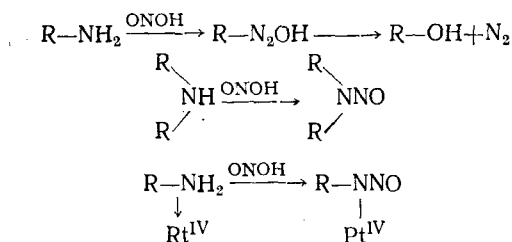


Затем медь была удалена из комплекса действием сероводорода, в результате чего был получен цитруллин. Куртц провел таким образом ряд синтезов различных аминокислот. Эффективность маскирующего действия ионов металлов в сильной степени зависит от стабильности комплекса.

IX. ПРОЯВЛЕНИЕ ЛИГАНДОМ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕЗУЛЬТАТЕ КООРДИНАЦИИ

В качестве примера проявления лигандом новых химических свойств можно указать на реакцию азосочетания *o*-фенантролина и диазосульфаниловой кислоты. *o*-Фенантролин не способен сочетаться с солями диазония, однако в составе комплекса с двухвалентным железом он энергично сочетается с солями диазония сульфаниловой кислоты и *p*-нитроанилин-*o*-сульфоокислоты⁶⁹.

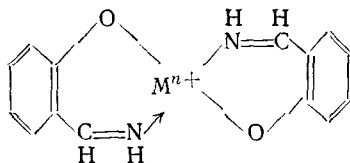
Хорошо известно, что при нитрозировании свободных первичных аминов образуются неустойчивые диазосоединения, которые разлагаются с образованием спирта и выделением азота, а вторичные амины образуют устойчивые нитрозосоединения:



Черняев и Андрианова показали⁷⁰, что координированные первичные амины в реакции нитрозирования могут проявлять свойства вторичных аминов. Например, алифатические амины в комплексе Pt^{IV} образуют устойчивые нитрозосоединения. Свойства вторичного амина они проявляют в результате того, что вместо второго алкильного радикала азот осуществляет связь с атомом платины.

X. ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КООРДИНИРОВАННЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

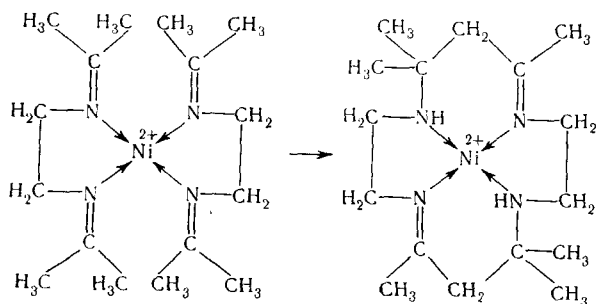
Комплексные соединения металлов с основаниями Шиффа весьма распространены. Они получают как из готовых оснований Шиффа, так и при действии альдегидов и кетонов на аминаты металлов. Иногда комплексообразование приводит к стабилизации таких алдиминнов, которые в свободном состоянии неустойчивы. Так, Пфейффер⁷¹ получил имид салицилового альдегида в составе комплексных соединений цинка, меди и никеля. Синтезированные соединения в общем виде могут быть изображены следующим образом:



В свободном состоянии имид салицилового альдегида неустойчив и не может быть получен.

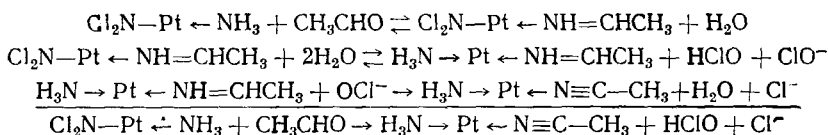
Интересный цикл исследований провели Куртис с сотр.⁷²⁻⁷⁷ для изучения взаимодействия циклических аминокомплексов никеля и меди с ацетоном и алифатическими альдегидами. Они установили, что образующиеся вначале основания Шиффа испытывают внутрикомплексную аль-

дольную конденсацию с образованием макроциклического лиганда. Эта конденсация катализируется основаниями:

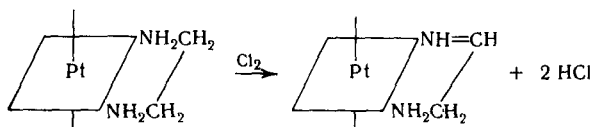


Поскольку в результате взаимодействия альдегидов с внутрисферными аминами образуется вода, то эти реакции вероятнее всего должны осуществляться в безводных средах. Аминаты платины, как правило, плохо растворяются в неводных растворителях. Однако некоторые хлораминные комплексные соединения платины растворяются в полярных органических растворителях. В частности, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ растворяется в уксусном альдегиде.

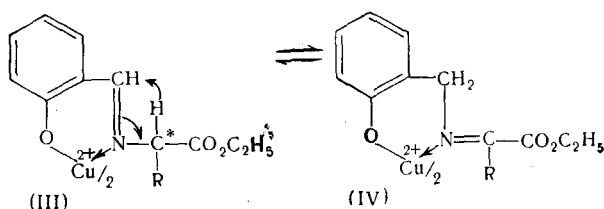
В работе⁷⁸ установлено, что внутрисферная молекула аммиака в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ при взаимодействии с ацетальдегидом превращается в ацетальдимин. Однако при наличии активного хлора внутрисферный ацетальдимин превращается в ацетонитрил. Схематично реакции могут быть изображены следующим образом:



Дегидрирование внутрисферных лигандов под действием хлора наблюдалось нами ранее⁷⁹. Было установлено, что взаимодействие хлора с этилендиамином, входящим в комплекс Pt^{IV} , может приводить к образованию аминокетальдимина:

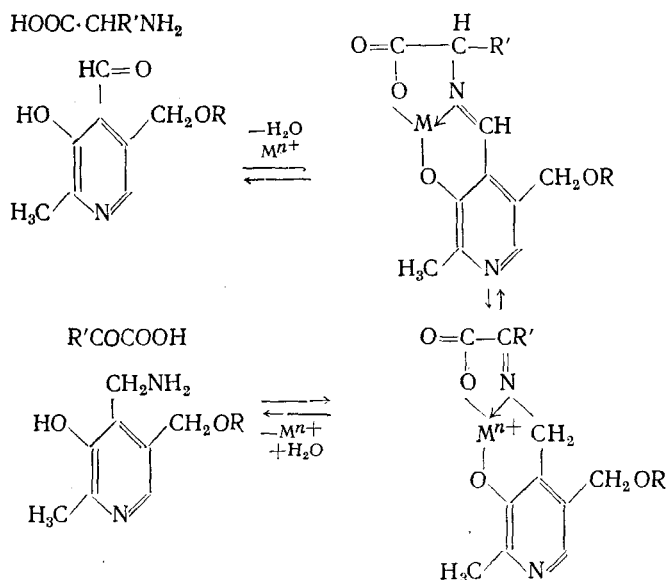


На важную роль комплексообразования в изменении реакционной способности оснований Шиффа указывает работа Пфайффера с сотр.⁸⁰. В ней показано, что если получать хелатный комплекс Cu^{II} с оптически активным основанием Шиффа, образованным из эфира аминокислоты и салицилового альдегида, то происходит быстрая рацемизация. Это можно объяснить существованием внутрикомплексного таутомерного равновесия:



Потеря асимметрии оптически активного атома углерода происходит при образовании структуры (IV). Обратное превращение комплекса (IV) в комплекс (III) должно приводить к равным количествам обоих оптически активных антиподов.

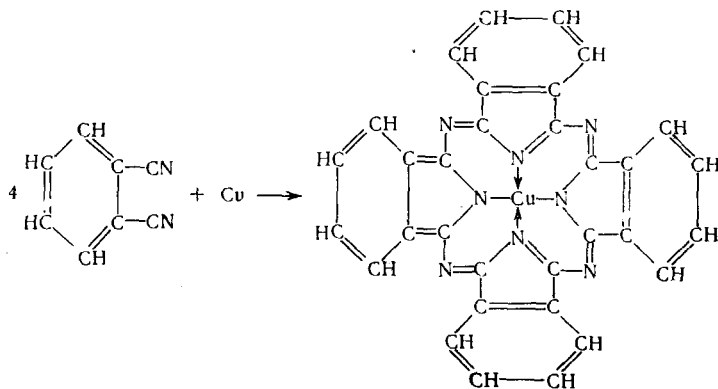
Внутрикомплексное таутомерное равновесие является основной стадией в механизме каталитического трансаминирования между пиридоксалем и аминокислотой, предложенном Снеллом⁸¹. По его мнению, при трансаминировании образуется основание Шиффа, стабилизированное координацией с ионом металла, с последующим перемещением двойной связи к углеродному атому аминокислоты:



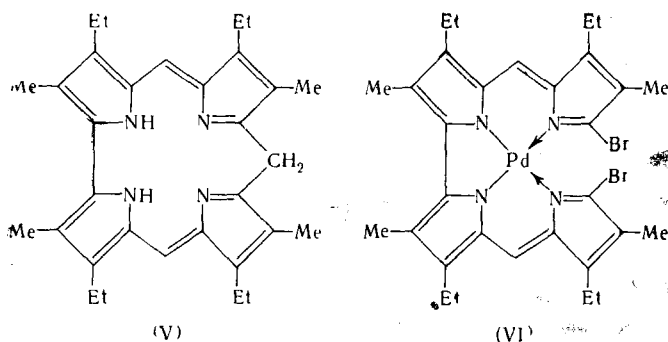
Считают, что реакции трансаминирования имеют чрезвычайно важное биологическое значение, так как они являются весьма вероятным способом, обеспечивающим связь между углеводами и белками.

XI. ИОН МЕТАЛЛА КАК МАТРИЦА, НА КОТОРОЙ ПРОИСХОДИТ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ

Синтез металлсодержащих фталоцианинов из металла и динитрила фталевой кислоты осуществляется гораздо легче, чем прямой синтез из свободных оснований³:

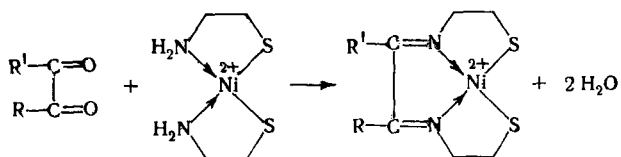


Ярким примером матричного эффекта металла комплексообразователя является синтез соединения (V). Его долго не удавалось получить, однако синтез был легко осуществлен взаимодействием формальдегида с комплексным соединением палладия (II) (структура VI) ⁸²:

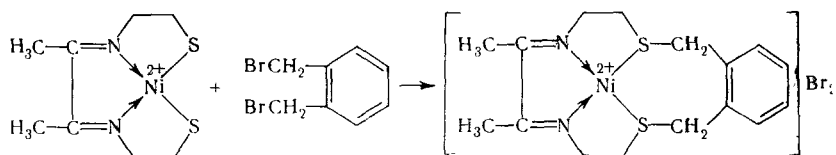


Считают, что, идя по пути замыкания цикла в комплексе (VI), вместо метиленовой группы можно поставить O, NH или S.

Реакция между β-меркаптоэтиламино и α-дикетонами в качестве главного продукта обычно дает тиазолидины и только в небольших количествах α-диимины ⁸³. Буш ⁸⁴ показал, что если β-меркаптоэтиламин находится в комплексе Ni^{II}, то он реагирует с α-дикетонами с образованием внутрисферного α-диимина с 70%-ным выходом:



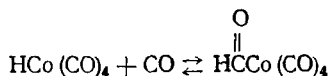
Затем Буш использовал этот комплекс как лекало для дальнейшего синтеза полициклического хелата ⁸⁵. Он провел следующую реакцию:

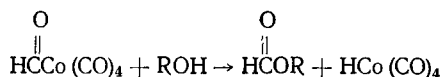


которая оказалась возможной благодаря фиксированию в *цис*-положении теперь уже атомов серы.

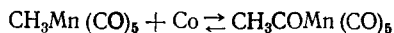
ХИ. РЕАКЦИЯ «ВНЕДРЕНИЯ» В СВЯЗЬ МЕТАЛЛ — ЛИГАНД

В настоящее время накоплен большой материал по реакциям «внедрения» различных молекул в связь металл — лиганд. Изучено «внедрение» окиси углерода, олефинов, производных ацетилена и др. ⁸⁶. Например, взаимодействие окиси углерода и метанола с карбонилгидридами кобальта приводит к образованию эфира муравьиной кислоты. Считают ^{87–89}, что механизм реакции может быть изображен следующим образом:



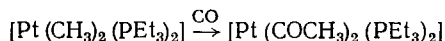
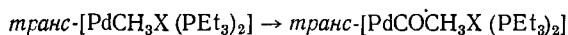


Интересное обратимое карбонилирование алкилмарганецпентакарбонила осуществили Коффилд с сотр.⁹⁰:

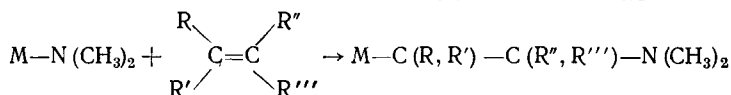
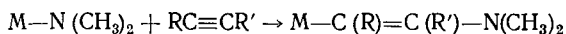


В дальнейшем было показано⁹¹, что в связь марганец — алкил «внедряется» главным образом карбонил, уже координированный около марганца, а не из внешней среды.

Буд и Чатт⁹² провели карбонилирование алкильных и арильных соединений платины и палладия. Примерами осуществленных ими реакций могут быть следующие:



Чандра и сотр.⁹³ показали, что может быть осуществлена реакция «внедрения» в связь металл — азот. Они провели ряд реакций двух типов:



Если углеводороды содержат группы, обладающие ярко выраженными свойствами оттягивать на себя электроны, то такие реакции протекают в мягких условиях.

* * *

В заключение следует сказать, что, по-видимому, кроме перечисленных, могут быть выявлены дополнительные факторы, влияющие на изменение реакционной способности лигандов. Прежде всего выявление дополнительных факторов можно сделать при анализе данных о реакционной способности ненасыщенных органических молекул, так как π -комплексы почти не обсуждались в данной статье.

В тексте уже указывалось, что изменение реакционной способности лигандов в комплексных соединениях иногда является результатом проявления нескольких факторов. По-видимому, это наиболее распространенный случай. Автору стоило немало труда подобрать примеры, которые иллюстрировали бы, по возможности в чистом виде, отдельные факторы. Поэтому отнесение реакций к тому или иному типу, конечно, не бесспорно.

С точки зрения создания теории гомогенного катализа при участии комплексных соединений металлов важное значение имеют количественные данные, характеризующие изменение реакционной способности. К сожалению, в литературе пока таких данных немного. Можно надеяться, что по мере увеличения интереса к данной проблеме соответствующие работы будут все больше принимать количественный характер. Одним из возможных путей к этому является широкое использование корреляционных уравнений типа уравнения Гамметта.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Tobe, *Science prog.*, **49**, 475 (1961).
2. M. M. Jones, W. A. Connor, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, 15 (1963).
3. D. H. Busch, *Record Chem. Prog.*, **25**, 107 (1964).
4. R. W. Hay, *J. Chem. Educ.*, **1965**, 413.
5. J. P. Collman, *Transition Metal Chemistry*, London — New York. Marcel Dekker Inc., 1966, vol. 2, 1.
6. *Reactions of Coordinated Ligands and Homogeneous Catalysis*, *Adv. in Chemistry Ser.* № 37, 1963.
7. Сб. Проблемы кинетики и катализа. XIII. Комплексообразование в катализе, «Наука», 1968.
8. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», 1966.
9. Ю. Н. Кукушкин, *Ж. неорг. химии*, **2**, 2371 (1957).
10. Ю. Н. Кукушкин, Там же, **4**, 2460 (1959); **5**, 1943 (1960); **6**, 1098, 1762, 2451 (1961); **7**, 769, 1795 (1962); **8**, 823 (1963).
11. Ю. Н. Кукушкин, Н. Н. Зацепина, Там же, **6**, 120 (1961).
12. Ю. Н. Кукушкин, Там же, **8**, 817 (1963).
13. Ю. Н. Кукушкин, Реакционная способность аминов, координированных во внутренней сфере комплексных соединений. Автореферат докт. диссерт. Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1964.
14. А. В. Бабаева, Э. Я. Хананова, *Ж. неорг. химии*, **10**, 2653 (1965).
15. Ю. Н. Кукушкин, Л. И. Зорина, Там же, **12**, 568 (1967).
16. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ДАН, **145**, 97 (1962).
17. Ю. Н. Кукушкин, В. А. Рабинович, Р. А. Голосеева, *Ж. неорг. химии*, **14**, 1863 (1969).
18. Ю. Н. Кукушкин, В. А. Рабинович, Р. А. Голосеева, Там же, **14**, 2820 (1969).
19. А. А. Гринберг, см.⁸, стр. 371.
20. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, В. Ф. Буданова, *Ж. неорг. химии*, **13**, 1365, 3040 (1968).
21. Ю. Н. Кукушкин, В. В. Сибирская, Там же, **14**, 783 (1969).
22. P. Pfeiffer, W. Offerman, H. Werner, *J. prakt. Chem.*, **159**, 313 (1942).
23. H. S. Verter, A. E. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 85 (1960).
24. A. E. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Inc. N. Y., 1952, стр. 400.
25. H. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2036 (1952).
26. M. L. Bender, B. W. Turnquest, Там же, **79**, 1889 (1957).
27. L. Meriwether, F. H. Westheimer, Там же, **78**, 5119 (1956).
28. G. L. Eichhorn, J. C. Bailar, Там же, **75**, 2905 (1953).
29. G. L. Eichhorn, N. D. Marchand, Там же, **78**, 2688 (1956).
30. S. C. Chan, F. Leh, *J. Chem. Soc.*, **1967**, (A) 908.
31. S. C. Chan, F. Leh, Там же, **1968**, (A) 186.
32. J. P. Speck, *J. Biol. Chem.*, **178**, 315 (1949).
33. K. Y. Pedersen, *Acta chem. scand.*, **3**, 676 (1949).
34. R. Steinberger, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4158 (1949).
35. R. Steinberger, F. H. Westheimer, Там же, **73**, 429 (1951).
36. H. A. Krebs, *Biochim. J.*, **36**, 303 (1942).
37. A. Kornberg, S. Ochoa, A. H. Mehler, *J. Biol. Chem.*, **174**, 159 (1948).
38. K. J. Pedersen, *Acta chem. scand.*, **6**, 285 (1952).
39. E. Gelles, J. P. Clayton, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 353 (1956).
40. E. Gelles, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 625 (1956).
41. E. Gelles, R. W. Hay, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3673.
42. E. Gelles, A. Salama, Там же, **1958**, 3683.
43. J. E. Prue, Там же, **1952**, 2331.
44. F. P. Dwyer, D. P. Mellor, *Chelating Agents and Metals Chelates*, Academic Press, N. Y., 1963.
45. R. W. Hay, L. J. Porter, P. L. Morris, *Austr. J. Chem.*, **19**, 1197 (1966).
46. R. W. Hay, M. L. Jansen, P. L. Cropp, *Chem. Commun.*, **1967**, 621.
47. J. V. Rund, R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 367 (1964).
48. R. W. Hay, K. N. Leong, *Chem. Commun.*, **1967**, 800.
49. А. А. Гринберг, Т. Б. Ицкович, А. Д. Троицкая, *Ж. неорг. химии*, **4**, 79 (1959).
50. H. Reihlen, R. Jelling, R. Wittig, *Ber.*, **58**, 12 (1925).
51. R. H. Holm, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5658 (1958).
52. R. W. Kluiber, Там же, **82**, 4839 (1960).
53. J. P. Collman, R. A. Moss, H. Maltz, C. C. Heindel, Там же, **83**, 531 (1960).
54. J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby, W. S. Trahanovsky, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1213.

55. J. P. Collman, E. T. Kittleman, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3529 (1961).
56. C. D. Djordjevic, J. Lewis, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., **1962**, 4778.
57. K. Y. Pedersen, Acta chem. scand., **2**, 252 (1948).
58. K. Y. Pedersen, Там же, **2**, 385 (1948).
59. R. W. Kluber, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3030 (1961).
60. J. P. Collman, E. T. Kittleman, Inorg. Chem., **1**, 499 (1962).
61. В. И. Кузнецов, ЖОХ, **20**, 802 (1950).
62. В. И. Кузнецов, Там же, **26**, 3657 (1956).
63. K. D. Maguire, M. M. Jones, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2316 (1962).
64. C. Bostic, Q. Fernando, H. Freiser, Inorg. Chem., **2**, 232 (1963).
65. J. C. Taft, M. M. Jones, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4196 (1960).
66. R. L. Jetton, M. M. Jones, Inorg. Chem., **1**, 309 (1962).
67. A. C. Kurtz, J. Biol. Chem., **122**, 477 (1937—1938).
68. A. C. Kurtz, Там же, **180**, 1253 (1949).
69. В. И. Кузнецов, ЖОХ, **20**, 809 (1950).
70. И. И. Черняев, О. Н. Андрианова, А. Ш. Лейтес, Ж. неорг. химии, **6**, 497 (1961).
71. P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, J. prakt. Chem., **129**, 163 (1931).
72. N. F. Curtis, J. Chem. Soc., **1960**, 4409.
73. M. M. Blight, N. F. Curtis, Там же, **1962**, 1204.
74. N. F. Curtis, D. A. House, Chem. a. Ind., **42**, 1708 (1961).
75. D. A. House, N. F. Curtis, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3248 (1962).
76. N. F. Curtis, D. A. House, Там же, **86**, 1331 (1964).
77. N. F. Curtis, D. A. House, J. Chem. Soc., **1965**, 5502.
78. Ю. Н. Кукушкин, З. В. Дрокина, Ю. С. Варшавский, Н. В. Иванникова, Ж. неорг. химии, **13**, 3285 (1968).
79. Ю. Н. Кукушкин, Ю. С. Варшавский, Там же, **11**, 356 (1966).
80. P. Pfeiffer, W. Offerman, H. Werner, J. prakt. Chem., **159**, 313 (1942).
81. E. E. Snell, Physiol. Revs., **33**, 509 (1953).
82. A. W. Johnson, J. T. Kay, R. Rodrigo, J. Chem. Soc., **1963**, 2374.
83. A. H. Cook, J. M. Heilborn, The Chemistry of Penicillin, Princeton Univ. Press, 1949, сmp. 921.
84. D. H. Busch, M. C. Thompson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1762 (1962).
85. D. H. Busch, Record Chem. Progress, Kresge-Hooker Sci. Lib., **25**, 107 (1969).
86. R. F. Heck. Mechanisms of Inorganic Reactions, Advances in Chemistry series **49**, **1965**, 181.
87. H. W. Sternberg, I. Wender, Chem. Soc. (London) Spec. Publ., **1959**, № 3, 35.
88. L. Marko, Chem. a. Ind., **1962**, 260.
89. L. Marko, Proc. Chem., **1962**, 67.
90. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, J. Org. Chem., **22**, 598 (1957).
91. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, Chem. Soc. (London), Spec. Publ., **1959**, № 13, 126.
92. G. Booth, J. Chatt, J. Chem. Soc., **1966**, (A) 634.
93. G. Chandra, T. A. George, M. F. Lappert, Chem. Commun., **116** (1967).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета